

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-144054

(P2000-144054A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

C 0 9 D 183/06

C 0 9 D 183/06

4 G 0 5 9

C 0 3 C 17/30

C 0 3 C 17/30

B 4 G 0 6 9

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 5/16

4 J 0 3 8

// B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平10-323622

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(22) 出願日

平成10年11月13日 (1998. 11. 13)

(72) 発明者 山木 健之

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工

株式会社内

(72) 発明者 田丸 博

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工

株式会社内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚性ハードコーティング材組成物およびその塗装品

(57) 【要約】

【課題】 過酷な摩擦条件下に置かれても、充分な耐摩耗性を発揮し、傷付きおよびフィラーの欠落が発生しにくい塗膜を形成することができる防汚性ハードコーティング材組成物と、その塗装品を提供すること。

【解決手段】 組成物は、シリコーンレジンと少なくとも1種のフィラーとを必須成分として含み、前記シリコーンレジンが4官能加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解物を含む4官能シリコーンレジンのみからなり、前記フィラーの平均一次粒子径が10~30nmである。塗装品は、基材の表面に上記組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備える。

表面硬度、耐摩耗性、表面の傷付きにくさ等の機能に優れた塗膜を形成することのできる防汚性ハードコーティング材組成物と、その塗装品に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコーンレジンを主成分とする無機塗料中にフィラーを含有してなる塗料を基材表面に塗布し、硬化させることにより、シリコーンレジン硬化体中にフィラーを含む塗膜を形成する方法が知られており、各種基材に適用されている。上記フィラーとして光半導体を用いたものも知られている。フィラーとして光半導体を用いると、以下に述べるように各種機能が塗膜に付与される。すなわち、光半導体に励起波長（たとえば、400nm）の光（紫外線）が当たると活性酸素が発生すること（光触媒性）が知られている。活性酸素は有機物を酸化して分解することができるため、光半導体を含む塗料を基材の表面にコーティングした材料には、その表面に付着したカーボン系汚れ成分（たとえば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄効果；アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果；大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果；防カビ効果等が期待される。また、光半導体を含む塗料を基材の表面にコーティングした材料に紫外線が当たると、光半導体がその光触媒作用で、空気中の水分または該材料表面に付着した水分を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、水をはじく有機物等（該材料表面に付着したものと該材料表面中に含まれるもの）を分解除去することにより、該材料の表面に対する水の接触角が低下して該材料表面が水に濡れ（馴染み）やすくなるという表面親水性（水濡れ性）向上効果もある（特開昭61-83106号公報、WO96/29375公報等参照）。

この表面親水性向上効果から、屋内の部材においては、ガラスや鏡が水滴で曇りにくい防曇効果が期待され、屋外の部材においては、付着した汚れが雨水によって洗浄される防汚効果が期待される。また、光半導体を含む塗料を基材の表面にコーティングした材料には、光半導体の光触媒作用による帯電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果が期待される。

【0003】他方、シリコーンレジンには1～4官能のものがあるが、3官能以下のシリコーンレジンを用いると、得られる塗膜の表面硬度および耐摩耗性が低下する。そのため、表面を磨いた際に傷が付きやすい。特に、基材としてガラス基材を用いた場合、表面の一部でも傷が付くと、商品としての価値が半減してしまう。そこで、塗膜の表面硬度および耐摩耗性の向上を目的として、本特許出願人は、先に、シリコーンレジンを主成分とする無機塗料中にフィラーを含有してなる上記従来の塗料において、シリコーンレジンの主成分として4官能のシリコーンレジンを用いたものを開発し、すでに特許出願している（特願平10-292537号）。この塗

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコーンレジンと少なくとも1種のフィラーとを必須成分として含み、前記シリコーンレジンが下記一般式（1）で表される4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解物を含む4官能シリコーンレジンのみからなり、前記フィラーの平均一次粒子径が10～30nmである、防汚性ハードコーティング材組成物。

一般式S_iX_j … (1)

（ここでXは同一または異種の加水分解性基を示す）

【請求項2】前記4官能加水分解性オルガノシランが4官能アルコキシシラン類である、請求項1に記載の防汚性ハードコーティング材組成物。

【請求項3】前記フィラーが無機酸化物である、請求項1または2に記載の防汚性ハードコーティング材組成物。

【請求項4】前記無機酸化物が光半導体である、請求項3に記載の防汚性ハードコーティング材組成物。

【請求項5】前記フィラーが水、有機溶媒、または、水と親水性有機溶媒との混合溶媒にフィラーが均一分散されてなるゾル状フィラーであり、このゾル状フィラーが、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解時に、その反応混合物に混合されるか、あるいは、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解後に、生成した4官能シリコーンレジンと混合されることにより組成物に導入されている、請求項1から4までのいずれかに記載の防汚性ハードコーティング材組成物。

【請求項6】防汚性ハードコーティング材組成物中に分散した状態での前記フィラーの平均分散粒子径が10～200nmである、請求項1から5までのいずれかに記載の防汚性ハードコーティング材組成物。

【請求項7】前記4官能シリコーンレジンの縮合化合物換算量に対する前記フィラーの重量比率が、固形分基準で、0.1≤フィラー/4官能シリコーンレジン≤4である、請求項1から6までのいずれかに記載の防汚性ハードコーティング材組成物。

【請求項8】基材の表面に、請求項1から7までのいずれかに記載の防汚性ハードコーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備えた塗装品。

【請求項9】前記基材がガラス基材である、請求項8に記載の塗装品。

【請求項10】前記ガラス基材が、前記塗装層とは反対側の面に反射層を備えたガラスミラー基材である請求項9に記載の塗装品。

【請求項11】前記塗装層の厚さが0.1～0.5μmである、請求項8から10までのいずれかに記載の塗装品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防汚性、防曇性、

10

20

30

40

50

料は、シリコーンレジンの主成分として4官能のシリコーンレジンを用いるため、塗膜の表面硬度および耐摩耗性が向上するだけでなく、光半導体を用いなくても塗膜に表面親水性を付与して雨水洗浄による防汚性等を発揮する効果もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述した、4官能シリコーンレジンを主成分とする無機塗料中にフィラーを含有してなる従来の塗料には下記の問題点があった。4官能シリコーンレジンを主成分とすると、得られる塗膜の表面硬度および耐摩耗性が向上し、目視で確認できる傷の発生は抑制されるが、過酷な摩擦条件下（たとえば、塗膜表面を擦る時の単位面積当たりの荷重が大きい、擦り回数が多い等）に置かれる部位においては、耐摩耗性能が不充分であり、そのため、目視で確認できる傷が発生したり、目視で確認できない微少な傷が発生したり、摩耗により塗膜表面の極近傍のフィラーが塗膜表面から欠落してしまい、塗膜表面近傍に占めるフィラーの割合が減少したりする等の問題が発生する場合があった。特にフィラーとして光半導体を使用したとき、塗膜表面の極近傍の光半導体が塗膜表面から欠落してしまうと、塗膜としての光触媒性能が低下し、ついには光触媒性能が失活してしまう。たとえば、安全上、防曇性を必要とするガラス基材またはガラスミラー基材において、摩耗による光触媒性能の低下は安全性の低下につながるため、重要な問題である。

【0005】そこで、本発明の課題は、過酷な摩擦条件下に置かれても、充分な耐摩耗性を発揮し、傷付きおよびフィラーの欠落が発生しにくい塗膜を形成することができる防汚性ハードコーティング材組成物と、その塗装品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる防汚性ハードコーティング材組成物は、シリコーンレジンと少なくとも1種のフィラーとを必須成分として含み、前記シリコーンレジンが下記一般式（1）で表される4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解物を含む4官能シリコーンレジンのみからなり、前記フィラーの平均一次粒子径が10～30nmである。

【0007】一般式S₁X₄…(1)

（ここでXは同一または異種の加水分解性基を示す）
なお、本明細書中、「（部分）加水分解」は「部分加水分解および／または加水分解」を意味する。本発明にかかる塗装品は、基材の表面に、上記本発明にかかる防汚性ハードコーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備える。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物の必須成分の一つであるシリコーンレジンは、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分

解物を含む4官能シリコーンレジンのみからなり、バインダー樹脂および造膜成分として用いられるとともに、防汚性ハードコーティング材組成物の塗膜に表面親水性（水濡れ性）を付与することによって同塗膜に防曇性、雨水洗浄による防汚性等をもたらす成分である。なお、上記4官能シリコーンレジンにより付与される表面親水性は、光半導体の添加を必要としない。そのため、紫外線照射しなくとも製膜当初から発揮される。また、上記塗膜は、4官能シリコーンレジンの使用により、表面硬度、耐摩耗性、表面の傷付きにくさ等にも優れる。

【0009】上記のように、シリコーンレジンとしては、4官能シリコーンレジンのみが使用される。シリコーンレジンとして3官能以下のものを添加すると、その分、上記表面親水性、雨水洗浄防汚性、防曇性、表面硬度、耐摩耗性、表面の傷付きにくさ等の塗膜性能が低下してしまう。4官能シリコーンレジンは、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解物を含むものであれば、その形態は特に限定はされず、たとえば、溶液状のものでも分散液状のもの等でも構わない。

【0010】4官能シリコーンレジンの原料として用いられる4官能加水分解性オルガノシランは、前記一般式（1）で表されるものが用いられる。一般式（1）中のXとしては、同一または異種の加水分解性基であれば、特に限定はされないが、たとえば、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよび塗料を調製しやすいことから、アルコキシ基が好ましい。また、アルコキシ基（OR基；Rはアルキル基）の中でも、Rが炭素数1～8のアルキル基であるものが、入手の容易さ、塗料の調製しやすさだけでなく、得られる4官能シリコーンレジンを含む塗料を塗布し、硬化させる際に、縮合反応が起こりやすく、その結果、硬い塗膜になりやすい等の点から特に好ましい。上記炭素数1～8のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。アルコキシ基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数3以上のものについては、n-ブロピル基、n-ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソブロピル基、イソブチル基、t-ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。

【0011】前記4官能加水分解性オルガノシランの具体例としては、特に限定はされないが、たとえば、4官能性の、アルコキシラン類、アセトキシラン類、オキシムシラン類、エノキシラン類、アミノシラン類、アミノキシラン類、アミドシラン類等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよび塗料を調製しやすいことから、アルコキシラン類が好ましく、また、このアルコキシラン類の中でも、入手の容易さ、塗料の調製しやすさだけでなく、得られる4官能シリコーンレ

ジンを含む塗料を塗布し、硬化させる際に、縮合反応が起こりやすく、その結果、硬い塗膜になりやすい等の点から、アルコキシ基 (OR基; Rはアルキル基) 中のRが上記炭素数1~8のアルキル基であるアルコキシラン類が特に好ましい。

【0012】4官能性アルコキシラン類の具体例としては、特に限定はされないが、たとえば、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、テトラ-n-ブロボキシラン、テトライソプロポキシラン、テトラ-t-ブトキシラン等のテトラアルコキシランが挙げられる。さらに、一般にシランカップリング剤と呼ばれるオルガノシラン化合物もアルコキシラン類に含まれる。

【0013】4官能加水分解性オルガノシランは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。4官能シリコーンレジンは、たとえば、4官能加水分解性オルガノシランに硬化剤としての水および必要に応じて触媒等を必要量添加して、(部分) 加水分解を行わせてプレポリマー化させることにより、調製することができる。

【0014】4官能加水分解性オルガノシランを(部分) 加水分解する際に用いられる水の量は、特に限定はされないが、たとえば、4官能加水分解性オルガノシランの有する加水分解性基(X)に対する水(H₂O)のモル当量比(H₂O/X)で示せば、好ましくは0.3~5.0、より好ましくは0.35~4.0、さらに好ましくは0.4~3.0である。上記比が0.3未満だと、加水分解が充分に進行せず、硬化塗膜が脆くなる傾向があり、5.0を超えると、シリコーンレジンが短時間でゲル化する傾向がある。

【0015】4官能加水分解性オルガノシランを(部分) 加水分解する際に必要に応じて用いられる触媒としては、特に限定はされないが、防汚性ハードコーティング材組成物の製造工程にかかる時間を短縮する点から、酸性触媒が好ましい。酸性触媒としては、特に限定はされないが、たとえば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸；塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸；酸性コロイダルシリカ、酸化チタンゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。

【0016】4官能加水分解性オルガノシランの(部分) 加水分解は、必要に応じ、加温(たとえば、40~100℃に加熱)して行ってもよい。4官能加水分解性オルガノシランの(部分) 加水分解は、必要に応じ、4官能加水分解性オルガノシランを適当な溶媒で希釈して行ってもよい。そのような希釈溶媒(反応溶媒)としては、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコ

10

20

30

40

50

ール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；およびジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種もしくは2種以上も用いることができる。

【0017】本発明で用いられる4官能シリコーンレジンの重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン換算で、好ましくは500~100,000、より好ましくは800~30,000、さらに好ましくは1,000~10,000である。重量平均分子量が500未満だと、充分な表面硬度を有する塗膜が得られなかつたり、4官能シリコーンレジンの縮重合の際の硬化収縮が大きくて硬化後に塗膜にクラックが発生しやすくなったりする傾向があり、100,000を超えると、フィラーの分散が困難になる傾向がある。

【0018】4官能シリコーンレジンのpHは0.5~6の範囲内に調整されていることが好ましい。pHがこの範囲内であれば、前記の分子量の範囲内で、安定して4官能シリコーンレジンを使用することができる。pHがこの範囲外であると、4官能シリコーンレジンの安定性が悪いため、防汚性ハードコーティング材組成物調製時からの使用できる期間が限られてしまう。ここで、pH調整方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、4官能シリコーンレジンの合成後、pHが0.5未満となった場合は、たとえば、アンモニア等の塩基性試薬を用いて前記範囲内のpHに調整すればよく、pHが6を超えた場合も、たとえば、塩酸等の酸性試薬を用いて調整すればよい。また、pHによっては、分子量が小さいまま逆に反応が進まず、前記分子量範囲に到達させるのに時間がかかる場合は、4官能シリコーンレジンを加熱して反応を促進してもよいし、酸性試薬でpHを下げて反応を進めた後、塩基性試薬で所定のpHに戻してもよい。

【0019】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物に4官能シリコーンレジンと共に必須成分として含まれるフィラーは、該組成物の塗布硬化被膜の硬度をさらに高くする、表面平滑性と耐クラック性を改善する等の種々の目的で用いられる。フィラーとしては、特に限定はされないが、たとえば、シリカ、光半導体等の無機酸化物等の無機系フィラー、カーボンブラック等の有機系フィラー等が挙げられる。これらの中でも、無機酸化物が、耐溶剤性・耐酸性等の化学的安定性、4官能シリコーンレジン中への分散性、硬化被膜の耐摩耗性等の点から特に好ましい。フィラーは、1種のみ用いてもよい。

し、2種以上併用してもよい。

【0020】前記シリカとしては、特に限定はされず、公知のものを使用できる。防汚性ハードコーティング材組成物に導入する際のシリカの形態は、後述するように他のフィラーと同じく、特に限定はされず、たとえば、粉体の形でもゾル状の形（コロイダルシリカ）でもよい。上記コロイダルシリカとしては、特に限定はされないが、たとえば、水分散性あるいはアルコール等の非水系の有機溶媒分散性コロイダルシリカが使用できる。一般に、このようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20～50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定できる。なお、水分散性コロイダルシリカを使用する場合には、同コロイダルシリカ中に固形分以外の成分として存在する水は、4官能シリコーンレジンの原料である4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解に用いることができる（（部分）加水分解の際の水の使用量に加算される）とともに、防汚性ハードコーティング材組成物の硬化剤として用いることができる。水分散性コロイダルシリカは、通常、水ガラスから作られるが、市販品として容易に入手することができる。また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、前記水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することで容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも水分散性コロイダルシリカと同様に市販品として容易に入手することができる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；およびジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種もしくは2種以上も用いることができる。

【0021】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物は、後で述べる光触媒効果による各種機能を得るとともに、形成される塗膜の表面親水性を、光触媒効果でさらに高くしたり長期間維持させたりするために、前記フィラーとして光半導体を含むことが好ましい。光半導体としては、特に限定はされないが、たとえば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化タンゲステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム

ム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ロジウム、酸化ニッケル、酸化レニウム等の金属酸化物の他、チタン酸ストロンチウム等が、塗膜の硬化（特に常温を含む低温での硬化）を促進する効果も得られる点で好ましい。これらの中でも、上記金属酸化物が、実用的に容易に利用可能な点で好ましく、金属酸化物の中でも特に酸化チタンが、その光触媒性能、硬化促進性能、安全性、入手の容易さおよびコストの面で好ましい。なお、酸化チタンを光半導体として用いる場合は、結晶型がアナタース型（アナターゼ型）であるものを用いる方が、光触媒性能および硬化促進性能が最も強く、しかも長期間発現するとともに、光触媒性能および硬化促進性能がより短時間で発現する点で好ましい。

【0022】光半導体は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、光半導体の原料となるものも、最終的に光半導体の性質を示す物であれば使用可能である。光半導体は、励起波長（たとえば、400nm）の光（紫外線）が照射されると、活性酸素を発生すること（光触媒性）は公知である。活性酸素は、有機物を酸化、分解させることができるために、その特性を利用して、塗装品に付着したカーボン系汚れ成分（たとえば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄効果；アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果；大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果；防カビ効果等を得ることができる。また、光半導体を含む塗膜に紫外線が当たると、光半導体がその光触媒作用で水を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、塗膜表面に付着した、水をはじく有機物等の汚れを分解除去することにより、水に対する塗膜の親水性（濡れ性）がさらに向上して、ガラスや鏡が水滴で曇りにくい防曇性や、雨水洗浄による防汚性等がより高いレベルで得られたり長期間維持されたりするという効果もある。

【0023】さらには、光半導体の光触媒作用による帶電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果がさらに向上する。たとえば、光半導体を含む塗膜に紫外線を照射すると、この塗膜に含まれる光半導体の作用により塗膜の表面抵抗値が下がることで帶電防止効果が発現されて、塗膜表面がさらに汚れにくくなる。光半導体を塗膜に紫外線が照射されたとき、どのようなメカニズムで塗膜の表面抵抗値が下がるのかはまだ明確には確認されていないが、紫外線照射により生成した電子とホールが作用することで塗膜の表面抵抗値が下がるものと考えられる。

【0024】光半導体の表面に金属が担持されていると、光半導体の光触媒効果がより高くなる。そのメカニズムは、まだ明確には確認されていないが、光半導体の表面に金属が担持されることにより光半導体の電荷分離

9
が促進されて、電荷分離により生成した電子とホールの消失確立が小さくなることが関係していると考えられる。

【0025】光半導体の表面に担持してよい金属としては、たとえば、銀、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、白金、金、パラジウム、カドミウム、コバルト、ロジウム、ルテニウム等が、光半導体の電荷分離をより促進させる点で好ましい。担持される金属は、1種のみでも2種以上でもよい。金属の担持量は、特に限定はされないが、たとえば、光半導体に対し、0.1～10重量%であることが好ましく、0.2～5重量%であることがより好ましい。担持量が0.1重量%未満だと、担持効果が充分に得られない傾向があり、10重量%を超えて担持しても、効果はあまり増加せず、逆に変色や性能劣化等の問題が起きる傾向がある。

【0026】金属の担持方法としては、特に限定するわけではないが、浸漬法、含浸法、光還元法等が挙げられる。フィラーとしては、光半導体を層間に挿入した粘土架橋体を用いても良い。光半導体が層間で微粒子状に分散して光触媒性能が向上するからである。本発明で使用可能なフィラーは、粉末、微粒子粉末、溶液分散ゾル粒子等、防汚性ハードコーティング材組成物に分散可能なものであれば、いかなる形態のものでも構わないが、ゾル状、特にpH7以下のゾル状であれば、硬化がより短時間で進み、使用する上で利便性に優れる。

【0027】フィラーを防汚性ハードコーティング材組成物中に分散させるための分散媒としては、フィラーを均一に分散させることのできるものであれば特に限定はされず、水系、非水系のいずれの溶媒も用いることができる。フィラーの分散媒として使用可能な水系溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、水単独の他、親水性有機溶媒（たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；ジアセトンアルコール等）の少なくとも1種と水との混合溶媒を用いることができる。これらの水系溶媒の中でも、水-メタノール混合溶媒が、フィラーの分散安定性と、塗布後の分散媒の乾燥性の点で好ましい。

【0028】さらに、上記ゾル状フィラーとして水系のゾルを用い、これに、4官能加水分解性オルガノシランの加水分解時に必要に応じて用いられる触媒の一例である酸性触媒の機能を兼ねさせることもできる。フィラーの分散媒として使用可能な非水系溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、上記親水性有機溶媒と、トルエン、キシレン等の疎水性有機溶媒とからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の有機溶媒を用いることが

10

できる。これらの非水系溶媒の中でも、メタノールが、フィラーの分散安定性と、塗布後の分散媒の乾燥性の点で好ましい。

【0029】フィラーは、特に限定されるわけではないが、上述した、有機溶媒、または、水と親水性有機溶媒との混合溶媒にフィラーが均一分散されてなるゾル状フィラーの形で、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解時に、その反応混合物に混合するか、あるいは、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解後に、生成した4官能シリコーンレジンと混合することによって、防汚性ハードコーティング材組成物に導入することが、該組成物の造膜性、製造工程の簡素化の点で好ましい。しかし、これに限定されない。たとえば、粉体状のフィラーを分散機で4官能シリコーンレジン中に直接分散させることで防汚性ハードコーティング材組成物に導入してもよい。

【0030】フィラーとしては、ガラス基材等に防汚性ハードコーティング材組成物を塗布した際の表面の平滑性および光沢性と、塗膜の透明性を確保するとともに、過酷な摩擦条件下に置かれても、充分な耐摩耗性を発揮し、塗膜表面の傷付きや、摩耗による塗膜表面からのフィラーの欠落が発生しにくい塗膜を得るために、平均一次粒子径が通常10～30nmのものが用いられる。フィラーの平均一次粒子径が10nm未満だと、塗膜の強度や表面硬度を向上させる効果が弱く、塗膜の耐摩耗性が劣り、傷付きやすくなったり、摩耗によりフィラーが塗膜表面から欠落しやすくなったりする傾向がある。他方、30nmを超えると、基材表面の平滑性および光沢性が失われる、塗膜の完全な透明性が得られにくい（塗膜を透過する光の一部が拡散し、若干白濁する現象が起きる）等の傾向があり、表面の平滑性および光沢性や、安全上、防曇性が必要とされるガラス基材等には不向きである。

【0031】また、防汚性ハードコーティング材組成物中に分散した状態でのフィラーの平均分散粒子径は、好ましくは10～200nm、より好ましくは10～100nmである。フィラーの平均分散粒子径が10nm未満だと、塗膜の強度や表面硬度を向上させる効果が弱く、塗膜の耐摩耗性が劣り、傷付きやすくなったり、摩耗によりフィラーが塗膜表面から欠落しやすくなったりする傾向があり、200nmを超えると、基材表面の平滑性および光沢性が失われる、塗膜の完全な透明性が得られにくい（塗膜を透過する光の一部が拡散し、若干白濁する現象が起きる）等の傾向があり、表面の平滑性および光沢性や、安全上、防曇性が必要とされるガラス基材等には不向きである。

【0032】フィラーの配合量は、特に限定はされないが、たとえば、4官能シリコーンレジンの縮合化合物換算量に対するフィラーの重量比率が、固形分基準で、0.1≤フィラー/4官能シリコーンレジン≤4である

50

ことが好ましく、0.2≤フィラー/4官能シリコーンレジン≤3であることがより好ましく、0.5≤フィラー/4官能シリコーンレジン≤2であることがさらに好ましい。上記比率が0.1未満だと、フィラーの添加効果が充分に得られにくい傾向があり、また、4を超えると、クラックが発生しやすくなる等、塗膜性能が低下する傾向がある。

【0033】フィラーを防汚性ハードコーティング材組成物中に均一に分散させる方法としては、特に限定されるものではなく、たとえば、ホモジナイザー、ディスパー、ペイントシェーカー、ビーズミル等を用いた通常の各種分散方法を用いることができる。塗布後の分散媒の乾燥温度も特に限定はされず、分散媒の種類、所望される塗膜の表面硬度、耐摩耗性等に応じて適宜設定すればよい。

【0034】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物は、加熱硬化させる場合は硬化触媒を含む必要はないが、4官能シリコーンレジンの縮合反応を促進することによって塗布被膜の硬化を促進させたり常温でも硬化させたりする目的で必要に応じて、さらに硬化触媒を含むことができる。硬化触媒としては、特に限定はされないが、たとえば、アルキルチタン酸塩類；オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート等のカルボン酸金属塩類；ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン塩類；酢酸テトラメチルアンモニウム等のカルボン酸第4級アンモニウム塩；テトラエチルペンタミン等のアミン類、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミン系シランカップリング剤；p-トルエンスルホン酸、フタル酸、塩酸等の酸類；アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物；酢酸リチウム、酢酸カリウム、蟻酸リチウム、蟻酸ナトリウム、リン酸カリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタニウムテトラアセチルアセトネート等のチタニウム化合物；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のハロゲン化シラン類等が挙げられる。しかし、これらのに、4官能シリコーンレジンの縮合反応の促進に有効なものであれば特に制限はない。

【0035】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物が硬化触媒をも含む場合、その量は、固形分基準で、4官能シリコーンレジンの縮合化合物換算量に対し、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5%以下である。10重量%を超えると、防汚性ハードコーティング材組成物の貯蔵安定性を損なう可能性がある。本発明の防汚性ハードコーティング材組成物は、硬化触媒を用い、100℃以下の低温に加熱するか常温放置すること

10

20

30

40

により、4官能シリコーンレジンの有する官能基同士（たとえば、OR基とOR基、OR基とOH基、または、OH基とOH基等）が縮合反応して硬化被膜を形成する。したがって、このような防汚性ハードコーティング材組成物は、常温で硬化するときにも湿度の影響をほとんど受けない。また、100℃以上の加熱処理を行えば、硬化触媒を用いなくても縮合反応を促進して硬化被膜を形成することができる。

【0036】なお、レベリング剤、紫外線吸収剤、色素、顔料、導電剤等の添加剤が、本発明の効果に悪影響を与えない範囲内で防汚性ハードコーティング材組成物に含まれていてもよい。本発明の防汚性ハードコーティング材組成物は、取り扱いの容易さから必要に応じて各種有機溶媒で希釈して使用できる。有機溶媒の種類は、4官能シリコーンレジンの有する有機基の種類、または、4官能シリコーンレジンの分子量の大きさ等に応じて適宜選定することができる。このような有機溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；および、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム、ジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上を使用することができる。有機溶媒での希釈割合は特に制限はなく、必要に応じて希釈割合を適宜決定すれば良い。

【0037】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物を製造する方法は、特に限定はされず、各成分を通常の方法および装置等を用いて混合すればよい。防汚性ハードコーティング材組成物に導入する際の各成分の形態についても、それ自身液状のものや、溶媒に溶解してなる溶液、分散媒中に分散してなる分散液等の液状、粉体等の固体状等を問わず、特に限定はされない。各成分を溶液または分散液の形で導入する場合、その溶媒または分散媒としては、たとえば、水、上述の有機溶媒、または、水と上述の有機溶媒との混合物を使用できる。また、各成分は、別個に添加してもよいし、あるいは、2成分以上を予め混合しておいてから残りの成分と混合したり、全成分を同時に混合したりしてもよく、その添加や混合の時期等についても特に限定はされない。

【0038】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物を塗布する方法は、特に限定されるものではなく、たとえば、刷毛塗り、スプレー塗り、浸漬（ディッピング、ディップコートとも言う）、ロールコート、フローコート（基材の被塗装部位の上部から塗料を流して塗装

する流し塗り塗装法)、カーテンコート、ナイフコート、スピンドルコート、バーコート等の通常の各種塗布方法を選択することができる。

【0039】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物の塗膜の硬化方法については、公知の方法を用いればよく、特に限定はされない。また、硬化の際の温度も特に限定はされず、所望される硬化被膜性能や、フィラーおよび基材の耐熱性等に応じて常温～加熱温度の広い範囲をとることができる。本発明の防汚性ハードコーティング材組成物から形成される塗布硬化被膜の厚みは、クラックや剥離が発生しない場合には、たとえば、0.1～0.5 μm程度であればよいが、塗膜の各種機能をより効果的に発揮させたり常温での硬化時間をより短くしたりするとともに、塗布硬化被膜が長期的に安定に密着、保持されるためには、0.1～0.4 μmが好ましく、0.15～0.3 μmがより好ましい。

【0040】本発明の防汚性ハードコーティング材組成物が塗布される基材(本発明の塗装品に用いられる基材でもある)としては、無機、有機を問わず、各種基材を用いることができ、特に限定はされないが、たとえば、該組成物から形成される塗膜の優れた防汚性、防曇性等を有効に生かす点から、透明の基材が好ましい。透明の基材としては、特に限定はされないが、たとえば、ガラス基材等が挙げられる。特に、ガラス基材の使用は、本発明の防汚性ハードコーティング材組成物から形成される塗膜の優れた防汚性および防曇性だけでなく、同塗膜に関する、高い表面硬度、過酷な摩擦条件下での、優れた耐摩耗性、表面の傷付きにくさ、摩耗による表面からのフィラーの欠落防止性等をも有効に生かすことができるため、好ましい。

【0041】ガラス基材としては、特に限定はされないが、たとえば、ナトリウムガラス、パイレックスガラス、石英ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。また、ガラス基材は、これらのガラスのプレート、その成形体、または、それらの少なくとも1つを一部に備えた構成体等であってもよい。ガラス基材は、反射層を備えたガラスミラー基材でもよい。このガラスミラー基材の場合、防汚性ハードコーティング材組成物の硬化被膜か*

調製条件：

- ・ [水] / [OR] モル比 0.6
- ・ 4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 950
- ・ フィラー / 4官能シリコーンレジン(総合化合物換算) 重量比 1.0
- ・ フィラーの平均一次粒子径 20 nm

【実施例2】テトラエトキシシラン208部をメタノール356部で希釈し、さらに水18部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量(Mw)を950に調整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次いで、この4官能シリコーンレジン溶液に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ソル(商品名「PC-201」、チタン工業(株)製、固形分25%、平均一次粒子径20 nm)をフィラー / 4官能シリコーンレジン(総合化合物換算) 重量比が1.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は105 nmであった。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明する。実施例及び比較例中、特に断らない限り、「部」はすべて「重量部」を、「%」はすべて「重量%」を表す。4官能シリコーンレジンの分子量は、GPC(グルバーミエーションクロマトグラフィー)により、測定機種として東ソー(株)のHLC8020を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定した。フィラーの平均一次粒子径はTEM(透過型電子顕微鏡)で測定した。フィラーの平均分散粒子径はDLS(動的光散乱光度計、機種DLS-700、大塚電子(株)製)で測定した。なお、本発明は下記実施例に限定されない。

【0043】以下では、まず、各例のコーティング材組成物を調製し、その後、これらのコーティング材組成物を用いて塗布硬化被膜を形成し、その性能を評価した。

【コーティング材組成物の調製】：

【実施例1】テトラエトキシシラン208部をメタノール356部で希釈し、さらに水18部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量(Mw)を950に調整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次いで、この4官能シリコーンレジン溶液に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ソル(商品名「PC-201」、チタン工業(株)製、固形分25%、平均一次粒子径20 nm)をフィラー / 4官能シリコーンレジン(総合化合物換算) 重量比が1.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は105 nmであった。

【0044】

イラーとして酸化チタン水ソル(商品名「PC-201」、チタン工業(株)製、固形分25%、平均一次粒子径20 nm)をフィラー / 4官能シリコーンレジン(総合化合物換算) 重量比が2.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む防汚性ハードコーティング材組成物を得

た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は105nmであった。

調製条件：

- ・〔水〕／〔OR〕モル比 0.6
- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 950
- ・フィラー／4官能シリコーンレジン（縮合化合物換算）重量比 2.0
- ・フィラーの平均一次粒子径 20nm

＜実施例3＞テトラエトキシシラン208部をメタノール320部で希釈し、さらに水54部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量（M_w）を2000に調整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次いで、この4官能シリコーンレジン溶液に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ゾル（商品名「PC-201」、チタン工業（株）製、固形分25%、平均一次粒

※【0045】

*

16

※子径20nm）をフィラー／4官能シリコーンレジン（縮合化合物換算）重量比が2.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は105nmであった。

【0046】

調製条件：

- ・〔水〕／〔OR〕モル比 1.0
- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 2000
- ・フィラー／4官能シリコーンレジン（縮合化合物換算）重量比 2.0
- ・フィラーの平均一次粒子径 20nm

＜実施例4＞テトラエトキシシラン208部をメタノール266部で希釈し、さらに水126部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量（M_w）を6500に調整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次いで、この4官能シリコーンレジン溶液に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ゾル（商品名「PC-201」、チタン工業（株）製、固形分25%、平均一

★次粒子径20nm）をフィラー／4官能シリコーンレジン（縮合化合物換算）重量比が1.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は105nmであった。

【0047】

調製条件：

- ・〔水〕／〔OR〕モル比 2.0
- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 6500
- ・フィラー／4官能シリコーンレジン（縮合化合物換算）重量比 1.0
- ・フィラーの平均一次粒子径 20nm

＜実施例5＞テトラエトキシシラン208部をメタノール266部で希釈し、さらに水126部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量（M_w）を6500に調 40 整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次いで、この4官能シリコーンレジン溶液に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ゾル（商品名「PC-201」、チタン工業（株）製、固形分25%、平均一

★次粒子径20nm）をフィラー／4官能シリコーンレジン（縮合化合物換算）重量比が2.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は105nmであった。

【0048】

調製条件：

- ・〔水〕／〔OR〕モル比 2.0
- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 6500
- ・フィラー／4官能シリコーンレジン（縮合化合物換算）重量比 2.0
- ・フィラーの平均一次粒子径 20nm

＜実施例6＞4官能シリコーンレジンであるポリメトキ 50 シポリシロキサン（商品名「メチルシリケートMS5

1」、三菱化学(株)製、SiO₂含有量52%に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ゾル(商品名「PC-201」、チタン工業(株)製、固形分25%、平均一次粒子径20nm)をフィラー/4官能シリコーンレジン(縮合化合物換算)重量比が2.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで*

調製条件:

- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 1000
- ・フィラー/4官能シリコーンレジン(縮合化合物換算)重量比 2.0
- ・フィラーの平均一次粒子径 20nm

<比較例1>テトラエトキシシラン208部をメタノール356部で希釈し、さらに水18部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量(Mw)を950に調整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次※

調製条件:

- ・[水]/[OR]モル比 0.6
- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 950
- ・フィラー/4官能シリコーンレジン(縮合化合物換算)重量比 0

<比較例2>テトラエトキシシラン208部をメタノール356部で希釈し、さらに水18部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量(Mw)を950に調整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次いで、この4官能シリコーンレジン溶液に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ゾル(商品名「STS-01」、石原産業(株)製、固形分30%、平均一次粒子★

調製条件:

- ・[水]/[OR]モル比 0.6
- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 950
- ・フィラー/4官能シリコーンレジン(縮合化合物換算)重量比 1.0
- ・フィラーの平均一次粒子径 7nm

<比較例3>テトラエトキシシラン208部をメタノール266部で希釈し、さらに水126部および0.1N塩酸18部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して、反応生成物である4官能シリコーンレジンの重量平均分子量(Mw)を6500に調整することにより、4官能シリコーンレジン溶液を得た。次いで、この4官能シリコーンレジン溶液に、光半導体フィラーとして酸化チタン水ゾル(商品名「STS-01」、石原産業(株)製、固形分30%、平均一次☆

40

調製条件:

- ・[水]/[OR]モル比 2.0
- ・4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 6500
- ・フィラー/4官能シリコーンレジン(縮合化合物換算)重量比 2.0
- ・フィラーの平均一次粒子径 7nm

[塗布硬化被膜の形成]:上記で得られた各コーティング材組成物をガラス基材の表面にスピンコーラー塗装機50

*希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は110nmであった。

【0049】

※いで、この4官能シリコーンレジン溶液を全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、フィラーを全く含まない比較用防汚性ハードコーティング材組成物を得た。

【0050】

★径7nm)をフィラー/4官能シリコーンレジン(縮合化合物換算)重量比が1.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む比較用防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は80nmであった。

【0051】

☆粒子径7nm)をフィラー/4官能シリコーンレジン(縮合化合物換算)重量比が2.0になるように添加した後、全固形分が5%になるようにメタノールで希釈することにより、光半導体フィラー混合4官能シリコーンレジンを含む比較用防汚性ハードコーティング材組成物を得た。この組成物中の光半導体フィラーの平均分散粒子径は80nmであった。

【0052】

で塗装した後、250℃で30分間焼成して塗布硬化被膜を形成することにより、各塗装品を得た。なお、塗膜

の硬化後の膜厚は0.2~0.3 μmであった。

【塗膜性能の評価】：

(表面硬度)：JIS-K5400に準じて鉛筆引っかき試験を行い、傷の有無を光学顕微鏡で観察して、傷が発生する鉛筆硬度を調べた。

【0053】(耐摩耗性)：トラバース式摩耗試験機を用い、キャンバス布を塗装品の塗装面に接触させ、100回往復摺動(荷重50g/cm²および100g/cm²、ストローク60mm)させることにより、摩耗試験を行った。そして、摩耗試験後に、塗膜表面の傷の発生度合いを光学顕微鏡で観察した。その判定基準は以下の通り。

【0054】

○：傷なし。

△：傷が1cm²当たり数本発生。

×：傷が多数発生し、剥離。

なお、光半導体を含有させた防汚性ハードコーティング*

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 (初期)		950	950	2000	6500	6500	1000	950	950	6500
フィラー	種類	△	△	△	△	△	△	—	△	△
	平均一次粒子径(nm)	20	20	20	20	20	20	—	7	7
フィラー/4官能シリコーンレジン (重量比)		1	2	2	1	2	2	0	1	2
鉛筆硬度(傷付き)		7H	6H	6H	7H	6H	6H	3H	7H	6H
耐摩耗性(傷付き)	荷重50g/cm ²	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	荷重100g/cm ²	○	○	○	○	△	△	×	○	○
有機物 分解性	摩耗試験前接触角 紫外線照射前	32°	38°	35°	28°	38°	36°	—	32°	36°
	紫外線照射後	7°	5°	5°	5°	6°	4°	—	16°	6°
	摩耗試験後接触角 (荷重50g/cm ²)	57°	62°	60°	55°	54°	52°	—	55°	60°
	紫外線照射後	20°	15°	10°	18°	16°	20°	—	28°	25°
	摩耗試験後接触角 (荷重100g/cm ²)	60°	70°	70°	65°	68°	70°	—	66°	70°
	紫外線照射後	25°	18°	16°	24°	15°	22°	—	60°	65°

【0058】表1にみるように、比較例1のコーティング材組成物は、実施例1~6のものと比べて、フィラーを全く含まないため、塗膜の表面硬度および耐摩耗性が低い。また、比較例2~3のコーティング材組成物は、実施例1~6のものと比べて、摩耗試験後、紫外線照射による接触角の減少の程度が小さかった(この違いは、摩耗試験における荷重が50g/cm²の時よりも100g/cm²の時の方が著しかった)。これは、比較例2~3のコーティング材組成物に含まれるフィラーの平均一次粒子径が10nmより小さいため、摩耗試験により塗膜表面近傍のフィラーが塗膜表面から欠落してしまったことが原因であると考えられる。

【0059】

*材組成物(実施例1~6および比較例2~3)については、摩耗試験前後の塗膜表面の有機物分解性も調べた。塗膜表面の有機物分解性は、以下の方法で評価した。

【0055】(有機物分解性)：オレイン酸1%のアセトン溶液に塗装品を浸漬後、速度1.5mm/秒で引き上げ、60°Cで5分間乾燥することにより、塗膜表面に有機物(オレイン酸)を付着させた。このようにして有機物を付着させた塗膜表面について、水に対する接触角を測定した。この接触角の測定は、有機物を付着させた前記塗膜表面にブラックライト(5mW/cm²)の紫外線を12時間照射する前と後で行った。紫外線の照射により接触角が大きく減少する程、塗膜表面の有機物を分解する性能が高いことを示す。

【0056】評価結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

【発明の効果】請求項1から7までのいずれかに記載の防汚性ハードコーティング材組成物は、必須成分の一つとして含まれるシリコーンレジンが4官能シリコーンレジンのみからなるため、表面親水性(水濡れ性)を有し、これにより、防曇性、雨水洗浄防汚性等の優れた性能を発揮する塗膜を形成することができる。これらの性能は、その発現に光半導体を必要とせず、そのため、紫外線照射しなくとも製膜当初から発揮されるので、紫外線が当たりにくい部位に塗装したり、該塗膜を備えた塗装品を紫外線が当たりにくい場所で使用したりしても、上記優れた性能を製膜当初から得ることができる。また、上記塗膜は、4官能シリコーンレジンのみからなるシリコーンレジンの使用により、表面硬度、耐摩耗性、

表面の傷付きにくさ等にも優れる。

【0060】上記防汚性ハードコーティング材組成物は、さらなる必須成分として少なくとも1種のフィラーを含むため、塗布硬化被膜の硬度をさらに高くし、また、形成される塗膜に該フィラーによる各種機能を付与することができる。さらに、このフィラーとして平均一次粒子径が10nm以上のものが用いられるため、過酷な摩擦条件下に置かれても、充分な耐摩耗性を発揮し、塗膜表面の傷付きや、摩耗による塗膜表面からのフィラーの欠落が発生しにくい塗膜を形成することができる。また、フィラーの平均一次粒子径の上限は30nmであるため、ガラス基材等の表面の平滑性および光沢性や、塗膜の透明性を確保できる。

【0061】上記防汚性ハードコーティング材組成物は、無機系であるため、光半導体等の各種添加剤の添加により塗膜性能が損なわれることが少なく、しかも紫外線で劣化しにくい塗膜を形成することができる。上記防汚性ハードコーティング材組成物は、加熱硬化だけでなく、硬化触媒を含ませれば常温硬化も可能であるため、広い乾燥硬化条件範囲あるいは温度範囲での使用が可能である。従って、熱を均等にかけにくい形状を持つ基材、大きな寸法を持つ基材、接着剤等の有機材料が付いていて耐熱性に劣る基材、または、それ自身耐熱性に劣る基材（たとえば有機基材等）等に対しても塗装ができるのみでなく、屋外等で塗装作業を行ったりする場合等のように熱をかけにくい場合でも塗装できることから、その産業的価値が高い。

【0062】請求項2に記載の防汚性ハードコーティング材組成物では、4官能シリコーンレジンの原料の4官能加水分解性オルガノシランとして4官能アルコキシシラン類が用いられるため、原料の入手が容易である、塗料を調製しやすい、得られる4官能シリコーンレジンを含む塗料を塗布し、硬化させる際に、縮合反応が起こりやすく、その結果、硬い塗膜になりやすい等の利点がある。

【0063】請求項3に記載の防汚性ハードコーティング材組成物では、フィラーとして無機酸化物が用いられるため、耐溶剤性・耐酸性等の化学的安定性に優れる、4官能シリコーンレジン中へのフィラーの均一分散が容易である、硬化被膜の耐摩耗性がより向上する等の利点がある。請求項4に記載の防汚性ハードコーティング材組成物は、上記無機酸化物として光半導体を含むため、抗菌性、消臭性等の、光半導体の光触媒作用に由来する種々の特性をも充分発揮する優れた塗膜を形成することができる。また、光半導体の光触媒作用には、塗膜の親水性（濡れ性）をさらに向上させて、防曇性や、雨水洗浄による防汚性等をより高いレベルで達成させたり長期間維持させたりするという効果もある。さらには、帶電防止機能による防汚効果もある。

【0064】光半導体は、一度励起しておけばその後紫 50

外線を当てなくても光触媒作用を発揮することができるため、それを含む塗膜は、紫外線が当たりにくいような部位でも使用可能であるとともに、光半導体が効果を発揮するまでの期間は、上述した4官能シリコーンレジンによる親水性付与効果が光半導体の機能（特に塗膜表面の親水性）を補完するので、光半導体を含む防汚性ハードコーティング材組成物から得られる塗膜は、理想的な親水性塗膜になる。

【0065】光半導体を含む防汚性ハードコーティング材組成物に含まれる樹脂と光半導体との割合を変えることにより、用途に応じて、光触媒作用による上記各種機能性や、塗膜特性等をコントロールすることができる。請求項5に記載の防汚性ハードコーティング材組成物では、上記フィラーとして、水、有機溶媒、または、水と親水性有機溶媒との混合溶媒にフィラーが均一分散されてなるゾル状フィラーが用いられるため、フィラーを組成物中に容易に均一分散させることができる。そのため、該フィラーによる各種機能を充分発揮させることができる。また、このゾル状フィラーは、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解時に、その反応混合物に混合されるか、あるいは、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解後に、生成した4官能シリコーンレジンと混合されることにより組成物に導入されているため、該組成物の造膜性を上げたり製造工程を簡素化したりすることができる。

【0066】請求項6に記載の防汚性ハードコーティング材組成物では、この組成物中に分散した状態でのフィラーの平均分散粒子径が10nm以上であるため、過酷な摩擦条件下に置かれても、充分な耐摩耗性を発揮し、塗膜表面の傷付きや、摩耗による塗膜表面からのフィラーの欠落が発生しにくい塗膜を形成することができる。また、上記平均分散粒子径の上限は200nmであるため、ガラス基材等の表面の平滑性および光沢性や、塗膜の透明性を確保できる。

【0067】請求項7に記載の防汚性ハードコーティング材組成物では、それに含まれる4官能シリコーンレジンの縮合化合物換算量に対するフィラーの重量比率（フィラー/4官能シリコーンレジン；固形分基準）が0.1以上であるため、フィラーの添加効果を充分に得ることができる。また、上記比率が4以下であるため、フィラーの過剰添加によるクラックの発生を抑えることができ、塗膜性能の低下を防ぐことができる。

【0068】請求項8から11までのいずれかに記載の塗装品は、基材の表面に、請求項1から7までのいずれかに記載の防汚性ハードコーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備えるため、上記防汚性ハードコーティング材組成物や、それから形成される塗膜に由来する上記の優れた各種特性や利点を有する。請求項9または10に記載の塗装品は、基材として、ガラス基材、ガラスミラー基材をそれぞれ用いるため、上記防汚

性ハードコーティング材組成物から形成される塗膜の優れた防曇性および防汚性だけでなく、同塗膜に関する、高い表面硬度、過酷な摩擦条件下での、優れた耐摩耗性、表面の傷付きにくさ、摩耗による表面からのフィラーの欠落防止性等をも有効に生かすことができる。*

*【0069】請求項11に記載の塗装品は、上記防汚性ハードコーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層の厚さが0.1~0.5μmであるため、該塗装層にクラックや剥離が生じにくい。

フロントページの続き

(72) 発明者 柴田 圭史

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72) 発明者 辻本 光

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

(72) 発明者 高濱 孝一

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

※ F ターム(参考) 4G059 AA01 AC21 AC22 FA22 FA28
FB04

4G069 AA03 BA04B BA27A BA27B
BA37 BA48A BD05A BD05B

BE32A BE32B CA10 CA18

4J038 DL051 HA026 HA156 HA216
HA446 KA20 MA07 NA05

NA06 NA11 NA19 PB08 PC03

*

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-144054

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl. C09D183/06
 C03C 17/30
 C09D 5/16
 // B01J 35/02

(21)Application number : 10-323622

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 13.11.1998

(72)Inventor : YAMAKI TAKEYUKI
 TAMARU HIROSHI
 SHIBATA KEIJI
 TSUJIMOTO HIKARI
 TAKAHAMA KOICHI

(54) ANTIPOULING HARD COATING MATERIAL COMPOSITION AND ARTICLE COATED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a coated film exhibiting resistance to abrasion excellent enough to prevent a flaw and the coming-off of a filler when kept under a severe friction condition by incorporating as essential ingredients a tetrafunctional silicone resin containing a hydrolyzate of a tetrafunctional hydrolyzable organosilane and a filler.

SOLUTION: This antifouling hard coating material composition comprises as essential ingredients a silicone resin composed solely of a tetrafunctional silicone resin containing a (partial) hydrolyzate of a tetrafunctional hydrolyzable organosilane represented by the formula: SiX₄ (wherein X denotes the same or different hydrolyzable group) and at least one filler having an average primary particle size of 10-30 nm. The wt. ratio of the filler to the tetrafunctional silicone resin in terms of the solid content is 0.1 ≤ filler/tetrafunctional silicone resin ≤4. The tetrafunctional hydrolyzable organosilanes are preferably tetrafunctional alkoxy silanes and the filler is preferably an inorganic oxide, and in particular, one which is an optical semiconductor.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Silicone resin and at least one sort of fillers are included as an essential ingredient, An antifouling property hard coating material constituent whose first [an average of] particle diameter of said filler said silicone resin consists only of 4 organic-functions silicone resin

containing hydrolyzate (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane expressed with a following general formula (1), and is 10–30 nm.

General formula SiX_4 -- (1)

(X shows a hydrolytic basis same or of a different kind here)

[Claim 2]The antifouling property hard coating material constituent according to claim 1 in which said 4 organic-functions hydrolytic organosilanes are 4 organic-functions alkoxysilane.

[Claim 3]The antifouling property hard coating material constituent according to claim 1 or 2 in which said filler is an inorganic oxide.

[Claim 4]The antifouling property hard coating material constituent according to claim 3 in which said inorganic oxide is an optical semiconductor.

[Claim 5]Said filler is a sol-like filler which comes to carry out uniform dispersion of the filler to a mixed solvent of water, an organic solvent, or water and a hydrophilic organic solvent, This sol-like filler at the time of hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane.

[whether that reaction mixture is mixed and] Or an antifouling property hard coating material constituent given in either to claims 1–4 which is introduced into a constituent by being mixed with generated 4 organic-functions silicone resin after hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane.

[Claim 6]An antifouling property hard coating material constituent given in either to claims 1–5 whose average dispersed particle diameter of said filler in the state where it distributed in an antifouling property hard coating material constituent is 10–200 nm.

[Claim 7]An antifouling property hard coating material constituent given in either to claims 1–6 whose wt. ratios of said filler to a condensation–compound equivalent unit of said 4 organic-functions silicone resin are a $0.1 \leq \text{filler} / 4 \text{ organic-functions silicone resin} \leq 4$ on a solid content standard.

[Claim 8]A paint article which equipped the surface of a substrate with a coating layer which becomes either to claims 1–7 from a cured coating film of an antifouling property hard coating material constituent of a statement.

[Claim 9]The paint article according to claim 8 in which said substrate is a glass base material.

[Claim 10]The paint article according to claim 9 which is the glass mirror substrate with which, as for said coating layer, said glass base material equipped a field of an opposite hand with a reflecting layer.

[Claim 11]A paint article given in either to claims 8–10 whose thickness of said coating layer is 0.1–0.5 micrometer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the antifouling property hard coating material constituent which can form the coat excellent in functions, such as the difficulty of getting

damaged of antifouling property, fog resistance, surface hardness, abrasion resistance, and the surface, and its paint article.

[0002]

[Description of the Prior Art] By applying to a base material surface the paint which contains a filler in the inorganic coating material which uses silicone resin as the main ingredients, and stiffening it, the method of forming the coat containing a filler into a silicone resin cured body is known, and it is applied to the various substrate. The thing using the optical semiconductor as the above-mentioned filler is also known. If an optical semiconductor is used as a filler, a various function will be given to a coat so that it may state below. That is, if the light (ultraviolet rays) of excited wavelengths (for example, 400 nm) strikes upon an optical semiconductor, it is known that active oxygen will occur (light catalytic). Since active oxygen can oxidize and disassemble an organic matter, into the material coated on the surface of the substrate, the paint containing an optical semiconductor. the carbon system dirt component (for example, the carbon fraction contained in the exhaust gas of a car.) adhering to the surface. The self-cleaning effect which disassembles tar of tobacco, etc.; the antibacterial effect; mildewproofing effect etc. which prevent generating of the bacillus ingredient represented by the deodorant effect; Escherichia coli which decomposes the malodorous component represented by an amine compound and the aldehyde compound, and Staphylococcus aureus are expected. When ultraviolet rays hit the material which coated the paint containing an optical semiconductor on the surface of the substrate, an optical semiconductor by the photocatalyst effect. When the moisture adhering to the moisture or this material-list side in the air is made hydroxylation radical and this hydroxylation radical carries out decomposition removal of the organic matter (the thing adhering to this material-list side, and the thing contained all over this material-list side) etc. which crawl water, The angle of contact of the water to the surface of this material falls, this material-list side gets wet in water (familiarity), and the surface hydrophilicity (water wetting property) improved effect of becoming cheap also has it (references, such as JP,61-83106,A and WO96/29375 gazette). From this surface hydrophilicity improved effect, the antifog effect that neither glass nor a mirror blooms cloudy with waterdrop easily is expected in an indoor member, and the antifouling effect by which adhering dirt is washed with storm sewage is expected in an outdoor member. There is also an antistatic function by the photocatalyst effect of an optical semiconductor in the material which coated the paint containing an optical semiconductor on the surface of the substrate, and an antifouling effect is expected also with this function.

[0003] On the other hand, although there is a thing of one to 4 organic functions in silicone resin, if silicone resin of three or less organic functions is used, the surface hardness of a coat and abrasion resistance which are obtained will fall. Therefore, when the surface is polished, a crack is attached easily. If a crack is attached surface [a part of] when a glass base material is especially used as a substrate, the value as goods will be halved. Then, for the purpose of the surface hardness of a coat, and wear-resistant improvement this applicant for a patent, In the above-mentioned conventional paint which contains a filler previously in the inorganic coating material which uses silicone resin as the main ingredients, the thing using silicone resin of four organic functions as the main ingredients of silicone resin is developed, and patent application has already been carried out (Japanese Patent Application No. No. 292537 [ten to]). Since silicone resin of four organic functions is used for this paint as the main ingredients of silicone resin, even if an optical semiconductor is not used for it, the surface hardness of a coat and abrasion resistance not only improve, but it is effective in giving surface hydrophilicity to a coat and demonstrating the antifouling property by storm sewage washing, etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the following problem was among the conventional paints which contain a filler in the inorganic coating material which uses as the main ingredients 4 organic-functions silicone resin mentioned above. If 4 organic-functions silicone resin is used as the main ingredients, the surface hardness of a coat and abrasion resistance which are obtained will improve, and generating of the crack which can be checked visually will be controlled, but. In the part placed under a severe friction condition (for example, there is much number of times of grinding with large load per unit area when grinding a paint film

surface), Abrasion proof performance is insufficient, therefore the crack which can be checked visually occurs, or, The very small crack which cannot be checked visually occurred, or the filler near the pole of a paint film surface was missing from the paint film surface by wear, and there was a case where the problem of the rate of the filler occupied near the paint film surface decreasing occurred. If the optical semiconductor near the pole of a paint film surface is missing from a paint film surface when an optical semiconductor is used especially as a filler, the photocatalyst performance as a coat will fall and photocatalyst performance will be deactivated finally. For example, in the glass base material or glass mirror substrate which needs a safe top and fog resistance, since the photocatalyst performance degradation by wear leads to the fall of safety, it is an important problem.

[0005]Then, even if the technical problem of this invention is placed under a severe friction condition, there is in the antifouling property hard coating material constituent which can form the coat which demonstrates sufficient abrasion resistance, and gets damaged and lack of a filler does not generate easily, and providing the paint article.

[0006]

[Means for Solving the Problem]An antifouling property hard coating material constituent concerning this invention, Silicone resin and at least one sort of fillers are included as an essential ingredient, Said silicone resin consists only of 4 organic-functions silicone resin containing hydrolyzate (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane expressed with a following general formula (1), and the first [an average of] particle diameter of said filler is 10-30 nm.

[0007]General formula SiX_4 -- (1)

(X shows a hydrolytic basis same or of a different kind here)

"Hydrolysis (portion)" means "partial hydrolysis and/or hydrolysis" among this specification. A paint article concerning this invention is provided with a coating layer which consists of a cured coating film of an antifouling property hard coating material constituent concerning above-mentioned this invention on the surface of a substrate.

[0008]

[Embodiment of the Invention]Silicone resin which is one of the essential ingredients of the antifouling property hard coating material constituent of this invention, While consisting only of 4 organic-functions silicone resin containing the hydrolyzate (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane and being used as binder resin and a film formation ingredient, It is an ingredient which brings fog resistance, the antifouling property by storm sewage washing, etc. to the coat by giving surface hydrophilicity (water wetting property) to the coat of an antifouling property hard coating material constituent. The surface hydrophilicity given by the above-mentioned 4 organic-functions silicone resin does not need addition of an optical semiconductor. Therefore, even if it does not carry out UV irradiation, it is demonstrated from the time of film production. The above-mentioned coat is excellent in the difficulty of getting damaged of surface hardness, abrasion resistance, and the surface, etc. by use of 4 organic-functions silicone resin.

[0009]As mentioned above, only 4 organic-functions silicone resin is used as silicone resin. If the thing of three or less organic functions is added as silicone resin, coat performances, such as the difficulty of getting damaged of the part, the above-mentioned surface hydrophilicity, storm sewage washing antifouling property, fog resistance, surface hardness, abrasion resistance, and the surface, will fall. If 4 organic-functions silicone resin contains the hydrolyzate (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane, limitation in particular will not be carried out, for example, a solution form thing or a dispersion-liquid-like thing will also be available for the gestalt.

[0010]What 4 organic-functions hydrolytic organosilane used as a raw material of 4 organic-functions silicone resin is expressed with said general formula (1) to is used. If it is a hydrolytic basis same or of a different kind as X in a general formula (1), limitation in particular will not be carried out, but an alkoxy group, an acetoxy group, an oxime group, an ENOKISHI group, an amino group, aminoxy, an amide group, etc. are mentioned, for example. Also in these, since it is easy to prepare the ease and paint of acquisition, an alkoxy group is preferred. That whose R is an alkyl group of the carbon numbers 1-8 also in an alkoxy group (OR group; R alkyl group),

When applying and stiffening the paint containing the ease of acquisition, and not only the ease of preparing of a paint but 4 organic-functions silicone resin obtained, it is desirable especially from points -- a condensation reaction occurs easily and, as a result, it is easy to become a hard coat. As an example of the alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-8, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, etc. are mentioned. Among the alkyl groups contained in an alkoxy group, about a with a carbon numbers of three or more thing, it may be a thing of straight chain shape like n-propyl group and n-butyl group, and may have branching like an isopropyl group, an isobutyl group, and t-butyl group.

[0011]As an example of said 4 organic-functions hydrolytic organosilane, although limitation in particular is not carried out, the alkoxy silane of four functionality, acetoxy silane, oxime silanes, hawthorn gardenia fruit orchid species, aminosilanes, friend NOKISHI silanes, and amide silanes are mentioned, for example. Also in these, from it being easy to prepare the ease and paint of acquisition. Alkoxy silane is preferred and also in these alkoxy silane, The paint containing the ease of acquisition and not only the ease of preparing of a paint but 4 organic-functions silicone resin obtained is applied, When making it harden, especially the alkoxy silane whose R in [points -- a condensation reaction occurs easily and, as a result, it is easy to become a hard coat -- to] an alkoxy group (OR group; R alkyl group) is an alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-8 is preferred.

[0012]As an example of 4 functionality alkoxy silane, although limitation in particular is not carried out, tetra alkoxy silane, such as a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, tetra n-propoxysilane, tetra isopropoxysilane, and tetra-t-butoxysilane, is mentioned, for example. The organosilane compound generally called a silane coupling agent is also contained in alkoxy silane.

[0013]Only one sort may be used for 4 organic-functions hydrolytic organosilane, and it may use two or more sorts together. 4 organic-functions silicone resin can be prepared by making it hydrolyze into 4 organic-functions hydrolytic organosilane by carrying out initial-complement addition of the catalyst etc. [water and if needed] as a hardening agent for example (portion), and making it prepolymer-ize.

[0014]The quantity of the water used when 4 organic-functions hydrolytic organosilane is hydrolyzed (portion), Although limitation in particular is not carried out, if the mol equivalent ratio (H_2O/X) of water (H_2O) to hydrolytic basis (X) which 4 organic-functions hydrolytic organosilane has shows, for example, desirable -- 0.3-5.0 -- more -- desirable -- 0.35-4.0 -- it is 0.4-3.0 still more preferably. When hydrolysis does not fully advance, but there is a tendency for a cured film to become weak, when the above-mentioned ratio is less than 0.3, and 5.0 is exceeded, there is a tendency which silicone resin gels for a short time.

[0015]As a catalyst used if needed when 4 organic-functions hydrolytic organosilane is hydrolyzed (portion), although limitation in particular is not carried out, a point to its acid catalyst which shortens the time concerning the manufacturing process of an antifouling property hard coating material constituent is preferred. As an acid catalyst, although limitation in particular is not carried out, for example Acetic acid, chloracetic acid, Citrate, benzoic acid, dimethylmalonic acid, formic acid, propionic acid, a glutaric acid, acid sol-like fillers, such as inorganic acid; acidity colloidal silica, such as organic acid; chlorides, such as glycolic acid, maleic acid, malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, nitric acid, and halogenation Silang, and titanium oxide sol, etc. are mentioned -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0016]If needed, hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane may be warmed (it heats at 40-100 **), and may be performed. Hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane may be performed by diluting 4 organic-functions hydrolytic organosilane with a suitable solvent if needed. As such a diluent solvent (reactional solvent), although limitation in particular is not carried out, For example, methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, Lower aliphatic alcohol, such as isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivative [, such as diethylene-glycol monobutyl ether,]; diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more of things chosen

from the group which consists of these can be used. It can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort, such as toluene, xylene, hexane, heptane, ethyl acetate, butyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, or two sorts or more can be used.

[0017]the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin used by this invention is polystyrene conversion -- desirable -- 500-100,000 -- more -- desirable -- 800-30,000 -- it is 1,000-10,000 still more preferably. If weight average molecular weight is less than 500, the coat which has sufficient surface hardness will not be obtained, or, When the cure shrinkage in the case of the condensation polymerization of 4 organic-functions silicone resin is large, a coat has after hardening a tendency a crack becomes easy to generate and 100,000 is exceeded, there is a tendency for distribution of a filler to become difficult.

[0018]As for pH of 4 organic-functions silicone resin, it is preferred to be adjusted within the limits of 0.5-6. If pH is this within the limits, within the limits of the aforementioned molecular weight, it is stabilized and 4 organic-functions silicone resin can be used. The period which can be used from the time of antifouling property hard coating material constituent preparation since the stability of 4 organic-functions silicone resin is bad as pH is outside this range will be restricted. Although not limited, when pH becomes less than 0.5 after composition of 4 organic-functions silicone resin, here especially a pH control method, for example, For example, what is necessary is just to adjust using acid reagents, such as chloride, for example, also when what is necessary is just to have adjusted to pH of said within the limits using basic reagents, such as ammonia, and pH exceeds six. Depending on pH, while the molecular weight has been small, a reaction does not progress to reverse, but when it takes time to make said molecular weight range reach, 4 organic-functions silicone resin may be heated and a reaction may be promoted, and after lowering pH with an acid reagent and advancing a reaction, it may return to predetermined pH with a basic reagent.

[0019]The filler contained in the antifouling property hard coating material constituent of this invention as an essential ingredient with 4 organic-functions silicone resin is used for the various purpose of improving the surface smoothness and crack resistance which make still higher hardness of the cured coating film of this constituent. As a filler, although limitation in particular is not carried out, organic system fillers, such as inorganic system fillers, such as inorganic oxides, such as silica and an optical semiconductor, and carbon black, etc. are mentioned, for example. Also in these, an inorganic oxide is preferred especially from points, such as chemical stability, such as solvent resistance and acid resistance, dispersibility to the inside of 4 organic-functions silicone resin, and the abrasion resistance of cured coating. One sort of fillers may be used and may be used together two or more sorts.

[0020]As said silica, limitation in particular is not carried out but can use a publicly known thing. As well as other fillers, limitation in particular may not be carried out, for example, the form or sol-like form (colloidal silica) of a granular material may be sufficient as it so that the gestalt of the silica at the time of introducing into an antifouling property hard coating material constituent may be mentioned later. As the above-mentioned colloidal silica, although limitation in particular is not carried out, it can use organic solvent dispersibility colloidal silica of non-drainage systems, such as water dispersibility or alcohol, for example. Generally, such colloidal silica contains the silica as solid content 20 to 50% of the weight, and can determine silica loadings from this value. In using water dispersibility colloidal silica, The water which exists as ingredients other than solid content in the colloidal silica, hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane which is a raw material of 4 organic-functions silicone resin -- it can use (added to the amount of the water used in the case of hydrolysis (portion)) -- it can use as a hardening agent of an antifouling property hard coating material constituent. Water dispersibility colloidal silica can usually be easily obtained as a commercial item, although made from water glass. Organic solvent dispersibility colloidal silica can be easily prepared in replacing the water of said water dispersibility colloidal silica by an organic solvent. Such organic solvent dispersibility colloidal silica as well as water dispersibility colloidal silica can be easily obtained as a commercial item. In organic solvent dispersibility colloidal silica, the kind of organic solvent which colloidal silica is distributing, Although limitation in particular is not carried out, for

example Methanol, ethanol, isopropanol, Lower aliphatic alcohol, such as n-butanol and isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivative [, such as diethylene-glycol monobutyl ether,]; diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more of things chosen from the group which consists of these can be used. It can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort, such as toluene, xylene, hexane, heptane, ethyl acetate, butyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, or two sorts or more can be used.

[0021] Since the antifouling property hard coating material constituent of this invention makes surface hydrophilicity of the coat formed still higher by a photocatalyst effect or maintains it for a long period of time while it obtains the various function by the photocatalyst effect described later, it is preferred that an optical semiconductor is included as said filler. As an optical semiconductor, although limitation in particular is not carried out, for example Titanium oxide, A zinc oxide, tin oxide, iron oxide, zirconium oxide, tungstic oxide, Chrome oxide, molybdenum oxide, ruthenium oxide, a germanium dioxide, Lead oxide, cadmium oxide, copper oxide, vanadium oxide, niobium oxide, tantalum oxide, Strontium titanate besides metallic oxides, such as manganese oxide, cobalt oxide, oxidation rhodium, nickel oxide, and rhenium oxide, etc. is preferred at the point that the effect which promotes hardening (hardening at low temperature including especially ordinary temperature) of a coat is also acquired. Also in these, the above-mentioned metallic oxide is easily preferred practical at an available point, and titanium oxide is preferred also especially in a metallic oxide in respect of the photocatalyst performance, hardening promotion performance, safety, the ease of acquisition, and cost. When using titanium oxide as an optical semiconductor, while a crystal form is [be / using what is an anatase (anatase type) / photocatalyst performance and hardening promotion performance / it / the strongest] moreover revealed for a long period of time, photocatalyst performance and hardening promotion performance are preferred at the point revealed more for a short time.

[0022] One sort of optical semiconductors may be used and may be used combining two or more sorts. It is usable if the thing used as the raw material of an optical semiconductor is also a thing in which the character of an optical semiconductor is shown eventually. If the light (ultraviolet rays) of excited wavelengths (for example, 400 nm) is irradiated with an optical semiconductor, it is publicly known to generate active oxygen (light catalytic). Since active oxygen can oxidize and can make an organic matter disassemble, the characteristic is used, the carbon system dirt component (for example, the carbon fraction contained in the exhaust gas of a car.) adhering to a paint article The self-cleaning effect which disassembles tar of tobacco, etc.; the antibacterial effect; mildewproofing effect etc. which prevent generating of the bacillus ingredient represented by the deodorant effect; Escherichia coli which decomposes the malodorous component represented by an amine compound and the aldehyde compound, and Staphylococcus aureus can be acquired. By carrying out decomposition removal of the dirt in which the optical semiconductor made water hydroxylation radical by that photocatalyst effect, and this hydroxylation radical adhered to the paint film surface, such as an organic matter which crawls water, if ultraviolet rays hit the coat containing an optical semiconductor, The hydrophilic nature (wettability) of the coat to water improves further, and the fog resistance in which neither glass nor a mirror blooms cloudy with waterdrop easily, the antifouling property by storm sewage washing, etc. are effective in being obtained on a higher level or being maintained for a long period of time.

[0023] The antistatic function by the photocatalyst effect of an optical semiconductor also occurs, and an antifouling effect improves further also with this function. For example, if the coat containing an optical semiconductor is irradiated with ultraviolet rays, the antistatic effect will be revealed because the surface resistance value of a coat falls by operation of the optical semiconductor contained in this coat, and a paint film surface will become further difficult to become dirty. When ultraviolet rays are irradiated by the optical semiconductor content coat, it has not been checked clearly yet by what kind of mechanism the surface resistance value of a coat falls, but it is thought that the surface resistance value of a coat falls in the electron generated by UV irradiation and a hole acting.

[0024]If metal is supported on the surface of the optical semiconductor, the photocatalyst effect of an optical semiconductor will become higher. Although the mechanism has not been checked clearly yet, by supporting metal on the surface of an optical semiconductor, the charge separation of an optical semiconductor is promoted and it is considered that it is related that the disappearance establishment of an electron and a hole generated according to charge separation becomes small.

[0025]As metal which may be supported on the surface of an optical semiconductor, silver, copper, iron, nickel, zinc, platinum, gold, palladium, cadmium, cobalt, rhodium, a ruthenium, etc. are preferred at the point of promoting the charge separation of an optical semiconductor more, for example. Two or more sorts may be sufficient as one sort of metal supported. Although limitation in particular is not carried out, as for a metaled holding amount, it is preferred that it is 0.1 to 10 % of the weight to an optical semiconductor for example, and it is more preferred that it is 0.2 to 5 % of the weight. When a holding amount is less than 0.1 % of the weight, even if there is a tendency for the support effect not to fully be acquired and it supports exceeding 10 % of the weight, an effect seldom increases but there is a tendency for problems, such as discoloration and performance degradation, to occur conversely.

[0026]Especially as the metaled support method, although not necessarily limited, the dipping method, the impregnating method, a photoreduction method, etc. are mentioned. As a filler, the clay bridging body which inserted the optical semiconductor between layers may be used. It is because an optical semiconductor distributes in the shape of a particle between layers and photocatalyst performance improves. If the distribution to an antifouling property hard coating material constituent is possible for powder, particle powder, a solution distribution sol particle, etc., a filler usable with this invention, Although the thing of what kind of gestalt may be used, if it has the shape of sol, especially the shape of pH seven or less sol, when hardening uses it more for a short time, progressing, it excels in convenience.

[0027]As carrier fluid for distributing a filler in an antifouling property hard coating material constituent, if a filler can be distributed uniformly, limitation in particular is not carried out but can use any solvent of a drainage system and a non-drainage system. As a drainage system solvent usable as carrier fluid of a filler, Although limitation in particular is not carried out, for example A hydrophilic organic solvent besides a water independent. for example, methanol, ethanol, isopropanol, and n-butanol. Lower aliphatic alcohol, such as isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivatives, such as diethylene-glycol monobutyl ether; the mixed solvent of at least one sort and water, such as diacetone alcohol, can be used. Also in these drainage system solvents, a water-methanol mixed solvent is preferred in respect of the dispersion stability of a filler, and the drying property of carrier fluid after spreading.

[0028]It can also be made to serve as the function of the acid catalyst which is an example of a catalyst used for this if needed at the time of hydrolysis of 4 organic-functions hydrolytic organosilane, using the sol of a drainage system as the above-mentioned sol-like filler. As a nonaqueous solvent usable as carrier fluid of a filler, although limitation in particular is not carried out, it can use at least one sort of organic solvents selected, for example from the groups which consist of the above-mentioned hydrophilic organic solvent and hydrophobic organic solvents, such as toluene and xylene. Also in these nonaqueous solvents, methanol is preferred in respect of the dispersion stability of a filler, and the drying property of carrier fluid after spreading.

[0029]The organic solvent mentioned above although especially the filler was not necessarily limited, In or the form of a sol-like filler where it comes to carry out uniform dispersion of the filler to the mixed solvent of water and a hydrophilic organic solvent. At the time of hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane. [whether it mixes to the reaction mixture, and] Or it is preferred to introduce into an antifouling property hard coating material constituent in respect of the film formability of this constituent, and the simplification of a manufacturing process by mixing with generated 4 organic-functions silicone resin after hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane. However, it is not limited to

this. For example, the filler of powder state may be introduced into an antifouling property hard coating material constituent by making a dispersion machine distribute directly in 4 organic-functions silicone resin.

[0030]While securing the smooth nature of the surface at the time of applying an antifouling property hard coating material constituent to a glass base material etc. and glossiness, and the transparency of a coat as a filler, Even if placed under a severe friction condition, sufficient abrasion resistance is demonstrated, and in order to obtain the coat which lack of the filler from the crack of a paint film surface and the paint film surface by wear does not generate easily, that whose first [an average of] particle diameter is usually 10-30 nm is used. When the first [an average of] particle diameter of a filler is less than 10 nm, the effect of raising the intensity and surface hardness of a coat is weak, the abrasion resistance of a coat is inferior, and there is a tendency to become that it is easy to get damaged, or for a filler to be easily missing from a paint film surface by wear. . On the other hand, if it exceeds 30 nm, the smooth nature of a base material surface and glossiness will be lost. It is unsuitable for the glass base material which has tendencies -- transparency with a perfect coat is hard to be acquired (a part of light which penetrates a coat diffuses, and the phenomenon which becomes cloudy a little occurs) -- and for which surface smooth nature and glossiness, and a safe top and fog resistance are needed.

[0031]10-200 nm of average dispersed particle diameters of the filler in the state where it distributed in the antifouling property hard coating material constituent are 10-100 nm more preferably. When the average dispersed particle diameter of a filler is less than 10 nm, the effect of raising the intensity and surface hardness of a coat is weak, If the abrasion resistance of a coat is inferior, there is a tendency to become that it is easy to get damaged, or for a filler to be easily missing from a paint film surface by wear and it exceeds 200 nm, It is unsuitable for the glass base material in which the smooth nature of a base material surface and glossiness are lost, which has tendencies -- transparency with a perfect coat is hard to be acquired (a part of light which penetrates a coat diffuses, and the phenomenon which becomes cloudy a little occurs) -- and for which surface smooth nature and glossiness, and a safe top and fog resistance are needed.

[0032]Although limitation in particular is not carried out, the wt. ratio of the filler to the condensation-compound equivalent unit of 4 organic-functions silicone resin of the loadings of a filler is a solid content standard, for example, It is preferred that it is a 0.1 <= filler / 4 organic-functions silicone resin <=4, it is more preferred that it is a 0.2 <= filler / 4 organic-functions silicone resin <=3, and it is still more preferred that it is a 0.5 <= filler / 4 organic-functions silicone resin <=2. When there is a tendency for the addition effect of a filler to be fully hard to be acquired if the above-mentioned ratio is less than 0.1 and 4 is exceeded, there is a tendency for becoming easy to generate a crack and coat performance to fall.

[0033]Especially as a method of distributing a filler uniformly in an antifouling property hard coating material constituent, it is not limited and the various usual dispersion methods using a homogenizer, DISUPA, a paint shaker, a bead mill, etc. can be used, for example. Drying temperature of carrier fluid after spreading is not carried out, either, but especially the limitation should just set it up suitably according to the kind of carrier fluid, the surface hardness of the coat for which it asks, abrasion resistance, etc.

[0034]The antifouling property hard coating material constituent of this invention, When carrying out heat cure, it is not necessary to include a curing catalyst but, and by promoting the condensation reaction of 4 organic-functions silicone resin, hardening of a coat can be promoted or a curing catalyst can be included further if needed the making it harden also at ordinary temperature purpose. As a curing catalyst, although limitation in particular is not carried out, for example Alkyl titanates; tin octylate, Carboxylic acid metal salt, such as dibutyltin dilaurate and dioctyl tin dimaleate; Dibutyl amine 2-HEKISOETO, Carboxylic acid quaternary ammonium salt, such as amine salt; acetic acid tetramethylammonium, such as dimethylamine acetate and ethanolamine acetate; Amines, such as tetraethyl pentamine, Amine system silane coupling agents, such as N-beta-aminoethyl gamma-aminopropyl trimethoxysilane and N-beta-aminoethyl gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane; P-toluenesulfonic acid, Aluminium compounds, such as acids; aluminum alkoxides, such as phthalic acid and chloride, and aluminum chelate; Lithium

acetate, Alkali metal salt, such as potassium acetate, formic acid lithium, sodium formate, potassium phosphate, and a potassium hydrate; Tetraisopropyl titanate, Titanium compounds, such as tetrabutyl titanate and titanium tetra acetylacetone; halogenation Silang, such as methyltrichlorosilane, dimethyldichlorosilane, and a trimethyl monochloro silane, is mentioned. However, if effective in the promotion of the condensation reaction of 4 organic-functions silicone resin other than these, there will be no restriction in particular.

[0035]When the antifouling property hard coating material constituent of this invention also includes a curing catalyst, the quantity is a solid content standard and is 5% or less more preferably 10 or less % of the weight to the condensation-compound equivalent unit of 4 organic-functions silicone resin. If it exceeds 10 % of the weight, the storage stability of an antifouling property hard coating material constituent may be spoiled. The antifouling property hard coating material constituent of this invention, By carrying out ordinary temperature neglect of whether it heats at low temperature 100 ** or less using a curing catalyst, the functional groups (for example, OR group, OR group and OR group, an OH radical, an OH radical, an OH radical, etc.) which 4 organic-functions silicone resin has carry out a condensation reaction, and they form cured coating. Therefore, such an antifouling property hard coating material constituent is hardly influenced by humidity, also when hardening at ordinary temperature. If heat-treatment at not less than 100 ** is performed, even if it does not use a curing catalyst, a condensation reaction can be promoted and cured coating can be formed.

[0036]Additive agents, such as a leveling agent, an ultraviolet ray absorbent, coloring matter, paints, and a conducting agent, may be contained in the antifouling property hard coating material constituent within limits which do not have an adverse effect on the effect of this invention. The antifouling property hard coating material constituent of this invention can be diluted and used with various organic solvents if needed from the ease of handling. The kind of organic solvent can be suitably selected according to the size etc. of the kind of organic group which 4 organic-functions silicone resin has, or the molecular weight of 4 organic-functions silicone resin. As such an organic solvent, although limitation in particular is not carried out, for example Methanol, Lower aliphatic alcohol, such as ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivatives, such as diethylene-glycol monobutyl ether; It reaches, Toluene, xylene, hexane, heptane, ethyl acetate, butyl acetate, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort chosen from the group which consists of these, or two sorts or more can be used. Restriction in particular does not have a dilution rate in an organic solvent, and it should just determine a dilution rate suitably if needed.

[0037]Limitation in particular is not carried out but the method of manufacturing the antifouling property hard coating material constituent of this invention should just mix each ingredient using a usual method, a device, etc. Limitation in particular is not carried out regardless of the solid state etc. of liquids, such as a thing liquefied in itself about the gestalt of each ingredient at the time of introducing into an antifouling property hard coating material constituent, a solution which dissolves in a solvent, dispersion liquid distributed in carrier fluid, a granular material, etc. When introducing each ingredient in the form of a solution or dispersion liquid, as the solvent or carrier fluid, the mixture of water, an above-mentioned organic solvent, or water and an above-mentioned organic solvent can be used, for example. Each ingredient may be added separately, or all the ingredients may be mixed [since two or more ingredients are mixed beforehand it may mix with the remaining ingredients, or] simultaneously, and limitation in particular is not carried out about the addition, mixed stage, etc.

[0038]The method of applying the antifouling property hard coating material constituent of this invention, Not the thing limited especially but brush coating, a spray coat, The various usual coating methods, such as immersion (it is also called dipping and dip coating), a roll coat, a flow coat (flow-coating painting method which passes and paints a paint from the upper part of the part of a substrate to be painted), a curtain coat, a knife coat, a spin coat, and a bar coat, can be chosen.

[0039]About the curing method of the coat of the antifouling property hard coating material

constituent of this invention, what is necessary is just to use a publicly known method, and limitation in particular is not carried out. Limitation in particular is not carried out but the temperature in the case of hardening can also take ordinary temperature – the range with wide cooking temperature according to the cured coating performance for which it asks, the heat resistance of a filler and a substrate, etc. The thickness of the cured coating film formed from the antifouling property hard coating material constituent of this invention, While demonstrating the various function of a coat more effectively or shortening cure time in ordinary temperature more, for example although what is necessary is just about 0.1–0.5 micrometer in order for neither a crack nor exfoliation to occur, In order to be stuck to a cured coating film and to hold it stably in the long run, 0.1–0.4 micrometer is preferred and 0.15–0.3 micrometer is more preferred.

[0040]As a substrate (it is also a substrate used for the paint article of this invention) with which the antifouling property hard coating material constituent of this invention is applied, Although a various substrate can be used and limitation in particular is not carried out regardless of inorganic matter and organicity, a transparent substrate is preferred from the point of employing effectively efficiently the antifouling property which was excellent in the coat formed from this constituent, for example, fog resistance, etc. As a transparent substrate, although limitation in particular is not carried out, a glass base material etc. are mentioned, for example. Especially use of a glass base material not only in the antifouling property which was excellent in the coat formed from the antifouling property hard coating material constituent of this invention, and fog resistance, Since outstanding abrasion resistance under high surface hardness and a severe friction condition, the surface difficulty of getting damaged, the lack tightness of the filler from the surface by wear, etc. about the coat can be employed efficiently effectively, it is desirable.

[0041]As a glass base material, although limitation in particular is not carried out, sodium glass, Pyrex glass, silica glass, alkali free glass, etc. are mentioned, for example. A glass base material may be a plate of these glass, its Plastic solid, or the construct provided with those at least one in part. The glass mirror substrate provided with the reflecting layer may be sufficient as a glass base material. In the case of this glass mirror substrate, the coating layer which consists of cured coating of an antifouling property hard coating material constituent is usually formed in the field of an opposite hand with the above-mentioned reflecting layer. Although the material which constitutes a reflecting layer may be the same as that of a publicly known glass mirror substrate conventionally and limitation in particular is not carried out, chromium, aluminum, silver, etc. are mentioned, for example.

[0042]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention in detail. Among an example and a comparative example, unless it refuses in particular, a "part" expresses a "weight section" and "% of the weight" is expressed all "%" of all. By GPC (gel permeation chromatography), using HLC8020 of TOSOH CORP. as a measuring apparatus kind, with standard polystyrene, the molecular weight of 4 organic-functions silicone resin prepared the analytical curve, and measured it as the reduced property. The first [an average of] particle diameter of the filler was measured by TEM (transmission electron microscope). The average dispersed particle diameter of the filler was measured by DLS (a dynamic-light-scattering photometer, model DLS-700, Otsuka Electronics Co., Ltd. make). This invention is not limited to the following example.

[0043]Below, the coating material composition of each example is prepared first.

Then, the cured coating film was formed using these coating material compositions, and the performance was evaluated.

[Preparation of a coating material composition] : 208 copies of <Example 1> tetraethoxysilanes were diluted with 356 copies of methanol, and 18 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred further. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant to 950. subsequently, this 4 organic-functions silicone resin solution -- as an optical semiconductor

filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "PC-201".) After adding the Titan Kogyo K.K. make, the solid content of 25%, and the first [an average of] particle diameter of 20 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 1.0, By diluting with methanol so that total solids may be 5%, the antifouling property hard coating material constituent containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 105 nm.

[0044]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] Mole ratio Weight average molecular weight of 0.6 and 4 organic-functions silicone resin 950 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio First [an average of] particle diameter of 1.0 and a filler 208 copies of 20-nm <example 2> tetraethoxysilanes are diluted with 356 copies of methanol, Furthermore, 18 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant to 950. subsequently, this 4 organic-functions silicone resin solution -- as an optical semiconductor filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "PC-201".) After adding the Titan Kogyo K.K. make, the solid content of 25%, and the first [an average of] particle diameter of 20 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 2.0, By diluting with methanol so that total solids may be 5%, the antifouling property hard coating material constituent containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 105 nm.

[0045]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] Mole ratio Weight average molecular weight of 0.6 and 4 organic-functions silicone resin 950 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio First [an average of] particle diameter of 2.0 and a filler 208 copies of 20-nm <example 3> tetraethoxysilanes are diluted with 320 copies of methanol, Furthermore, 54 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant to 2000. subsequently, this 4 organic-functions silicone resin solution -- as an optical semiconductor filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "PC-201".) After adding the Titan Kogyo K.K. make, the solid content of 25%, and the first [an average of] particle diameter of 20 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 2.0, By diluting with methanol so that total solids may be 5%, the antifouling property hard coating material constituent containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 105 nm.

[0046]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] Mole ratio Weight average molecular weight of 1.0 and 4 organic-functions silicone resin 2000 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio First [an average of] particle diameter of 2.0 and a filler 208 copies of 20-nm <example 4> tetraethoxysilanes are diluted with 266 copies of methanol, Furthermore, 126 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant to 6500. subsequently, this 4 organic-functions silicone resin solution -- as an optical semiconductor filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "PC-201".) After adding the Titan Kogyo K.K. make, the solid content of 25%, and the first [an average of] particle diameter of 20 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 1.0, By diluting

with methanol so that total solids may be 5%, the antifouling property hard coating material constituent containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 105 nm.

[0047]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] Mole ratio Weight average molecular weight of 2.0 and 4 organic-functions silicone resin 6500 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio First [an average of] particle diameter of 1.0 and a filler 208 copies of 20-nm <example 5> tetraethoxysilanes are diluted with 266 copies of methanol, Furthermore, 126 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant to 6500. subsequently, this 4 organic-functions silicone resin solution -- as an optical semiconductor filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "PC-201".) After adding the Titan Kogyo K.K. make, the solid content of 25%, and the first [an average of] particle diameter of 20 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 2.0, By diluting with methanol so that total solids may be 5%, the antifouling property hard coating material constituent containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 105 nm.

[0048]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] mole ratio Weight average molecular weight of 2.0 and 4 organic-functions silicone resin . 6500 poly methoxy polysiloxane which is - filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio 20-nm <example 6> 4 organic-functions silicone resin First [an average of] particle diameter of 2.0 and a filler (a trade name "methylsilicate MS51" and the Mitsubishi Chemical make.) 52% of SiO_2 content -- as an optical semiconductor filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "PC-201".) After adding the Titan Kogyo K.K. make, the solid content of 25%, and the first [an average of] particle diameter of 20 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 2.0, By diluting with methanol so that total solids may be 5%, the antifouling property hard coating material constituent containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 110 nm.

[0049]

Preparation conditions: Weight average molecular weight of -4 organic-functions silicone resin 1000 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio First [an average of] particle diameter of 2.0 and a filler 208 copies of 20-nm <comparative example 1> tetraethoxysilanes are diluted with 356 copies of methanol, Furthermore, 18 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant to 950. Subsequently, the antifouling property hard coating material constituent for comparison which does not contain a filler at all was obtained by diluting this 4 organic-functions silicone resin solution with methanol so that total solids may be 5%.

[0050]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] Mole ratio Weight average molecular weight of 0.6 and 4 organic-functions silicone resin 950 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio 208 copies of 0 <comparative example 2> tetraethoxysilanes are diluted with 356 copies of methanol, Furthermore, 18 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant

to 950. subsequently, this 4 organic-functions silicone resin solution -- as an optical semiconductor filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "STS-01".) By diluting with methanol so that total solids may be 5% after adding the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, the solid content of 30%, and the first [an average of] particle diameter of 7 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 1.0, The antifouling property hard coating material constituent for comparison containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 80 nm.

[0051]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] Mole ratio Weight average molecular weight of 0.6 and 4 organic-functions silicone resin 950 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio First [an average of] particle diameter of 1.0 and a filler 208 copies of 7-nm <comparative example 3> tetraethoxysilanes are diluted with 266 copies of methanol, Furthermore, 126 copies of water and 18 copies of 0.1N chlorides were added and stirred. 4 organic-functions silicone resin solution was obtained by heating the obtained liquid in a 60 ** thermostat for 2 hours, and adjusting the weight average molecular weight (Mw) of 4 organic-functions silicone resin which is a resultant to 6500. subsequently, this 4 organic-functions silicone resin solution -- as an optical semiconductor filler -- titanium oxide hydrosol (a trade name "STS-01".) By diluting with methanol so that total solids may be 5% after adding the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, the solid content of 30%, and the first [an average of] particle diameter of 7 nm so that a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio may be set to 2.0, The antifouling property hard coating material constituent for comparison containing optical semiconductor filler mixing 4 organic-functions silicone resin was obtained. The average dispersed particle diameter of the optical semiconductor filler in this constituent was 80 nm.

[0052]

Preparation conditions: - [Water] /[OR] Mole ratio Weight average molecular weight of 2.0 and 4 organic-functions silicone resin 6500 and a filler / 4 organic-functions silicone resin (condensation-compound conversion) weight ratio First [an average of] particle diameter of 2.0 and a filler 7 nm[Formation of a cured coating film] : After painting each coating material composition obtained above with a spin coater coating machine on the surface of a glass base material, each paint article was obtained by calcinating for 30 minutes at 250 **, and forming a cured coating film. The thickness after hardening of a coat was 0.2-0.3 micrometer.

[Evaluation of coat performance] : (Surface hardness) The pencil scratch test was done according to :JIS-K5400, the existence of the crack was observed with the optical microscope, and the pencil hardness which a crack generates was investigated.

[0053](Abrasion resistance) : the wear test was done by contacting a canvas cloth to the painted surface of a paint article, and carrying out both-way sliding (load 50 g/cm² and 100 g/cm², 60 mm of strokes) 1000 times using a traverse type abrasion tester. And the generating degree of the crack of a paint film surface was observed with the optical microscope after the wear test. The passage of the following [judging standard / the].

[0054]

O : with no crack.

**: Several cracks per 1-cm² occur.

x: Many cracks occur and exfoliate.

About the antifouling property hard coating material constituent (Examples 1-6 and comparative examples 2-3) which made the optical semiconductor contain, the organic-matters-decomposition nature of the paint film surface before and behind a wear test was also investigated. The following methods estimated the organic-matters-decomposition nature of the paint film surface.

[0055](Organic-matters-decomposition nature) : the organic matter (oleic acid) was made to adhere to a paint film surface by pulling up at 1.5 mm/second in speed after immersing a paint article in the acetone solution of 1% of oleic acid, and drying for 5 minutes at 60 **. Thus, the

angle of contact over water was measured about the paint film surface to which the organic matter was made to adhere. Measurement of this angle of contact was performed in the back before irradiating with the ultraviolet rays of a black light (5 mW/cm²) said paint film surface to which the organic matter was made to adhere for 12 hours. It is shown that the performance which disassembles the organic matter of a paint film surface is high, so that an angle of contact decreases greatly by the exposure of ultraviolet rays.

[0056]An evaluation result is shown in Table 1.

[0057]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
4官能シリコーンレジンの重量平均分子量 (初期)		950	950	2000	6500	6500	1000	950	950	6500	
フィラー	種類	チタニア	チタニア	チタニア	チタニア	チタニア	チタニア	—	チタニア	チタニア	
	平均一次粒子径 (nm)	20	20	20	20	20	20	—	7	7	
フィラー/4官能シリコーンレジン (重量比)		1	2	2	1	2	2	0	1	2	
鉛筆硬度 (傷付き)		7H	6H	6H	7H	6H	6H	3H	7H	6H	
耐摩耗性 (傷付き)	荷重50g/cm ²	○	○	○	○	○	○	×	○	○	
	荷重100g/cm ²	○	○	○	○	△	△	×	○	○	
有機物 分解性	摩擦試験前接触角 (荷重50g/cm ²)	紫外線照射前	32°	38°	35°	28°	38°	36°	—	32°	36°
	紫外線照射後	7°	5°	5°	5°	6°	4°	—	16°	6°	
	摩擦試験後接触角 (荷重50g/cm ²)	紫外線照射前	57°	62°	60°	55°	54°	52°	—	55°	60°
	紫外線照射後	20°	15°	10°	18°	16°	20°	—	28°	25°	
	摩擦試験後接触角 (荷重100g/cm ²)	紫外線照射前	60°	70°	70°	65°	68°	70°	—	66°	70°
	紫外線照射後	25°	18°	16°	24°	15°	22°	—	60°	65°	

[0058]Since the coating material composition of the comparative example 1 does not contain a filler at all compared with the thing of Examples 1-6, the surface hardness of a coat and its abrasion resistance are low so that it may see to Table 1. The grade of reduction of the angle of contact according [the coating material composition of the comparative examples 2-3] after a wear test and to UV irradiation compared with the thing of Examples 1-6 was small (this difference had the direction more remarkable than the time of the load in a wear test being 50 g/cm² at the time of 100 g/cm²). Since this has the first [an average of] particle diameter of the filler contained in the coating material composition of the comparative examples 2-3 smaller than 10 nm, it is considered to be because for the filler near the paint film surface to be missing from a paint film surface by a wear test.

[0059]

[Effect of the Invention]An antifouling property hard coating material constituent given in either to claims 1-7, Since the silicone resin contained as one of the essential ingredients consists only of 4 organic-functions silicone resin, it has surface hydrophilicity (water wetting property), and the coat which demonstrates by this the performance which was excellent in fog resistance, storm sewage washing antifouling property, etc. can be formed. Since it is demonstrated from the time of film production even if such performances do not need an optical semiconductor for the manifestation, therefore it does not carry out UV irradiation, Even if it paints to the part to which ultraviolet rays do not hit easily or uses the paint article provided with this coat at the place where ultraviolet rays do not hit easily, the performance outstanding [account of the upper] can be obtained from the time of film production. The above-mentioned coat is excellent in the difficulty of getting damaged of surface hardness, abrasion resistance, and the surface, etc. by use of the silicone resin which consists only of 4 organic-functions silicone resin.

[0060] Since the above-mentioned antifouling property hard coating material constituent contains at least one sort of fillers as further essential ingredient, it can give the various function by this filler to the coat which makes hardness of a cured coating film still higher, and is formed. Since a not less than 10-nm thing is used as this filler, even if the first [an average of] particle diameter is placed under a severe friction condition, sufficient abrasion resistance can be demonstrated and the coat which lack of the filler from the crack of a paint film surface and the paint film surface by wear does not generate easily can be formed. Since the maximum of the first [an average of] particle diameter of a filler is 30 nm, it can secure the smooth nature of the surfaces, such as a glass base material, and glossiness, and the transparency of a coat.

[0061] Since the above-mentioned antifouling property hard coating material constituent is an inorganic system, it is rare for coat performance to be spoiled by addition of various additive agents, such as an optical semiconductor, and it can form the coat which moreover does not deteriorate easily due to ultraviolet rays. If not only heat cure but a curing catalyst is included, since room temperature setting is also possible, use in the wide dry curing-conditions range or temperature requirement is possible for the above-mentioned antifouling property hard coating material constituent. Therefore, the substrate which organic materials, such as a substrate with the shape to which it is hard to apply heat uniformly, a substrate with a big size, and adhesives, are attached, and is inferior to heat resistance, Or since it can paint even when it is hard to apply heat like [when performing coating work outdoors etc. to the substrates (for example, organic group material etc.) etc. which are inferior to heat resistance in itself paint being not only possible, but], the industrial value is high.

[0062] In the antifouling property hard coating material constituent according to claim 2. Since 4 organic-functions alkoxy silane is used as a 4 organic-functions hydrolytic organosilane of the raw material of 4 organic-functions silicone resin, When applying and stiffening the paint which is easy to prepare a paint with easy acquisition of a raw material and containing 4 organic-functions silicone resin obtained, a condensation reaction occurs easily and, as a result, there is an advantage, such as being easy to become a hard coat.

[0063] In the antifouling property hard coating material constituent according to claim 3, since an inorganic oxide is used as a filler, there is an advantage of the abrasion resistance of cured coating with easy uniform dispersion of the filler to the inside of 4 organic-functions silicone resin which is excellent in chemical stability, such as solvent resistance and acid resistance, improving more. Since the antifouling property hard coating material constituent according to claim 4 contains an optical semiconductor as the above-mentioned inorganic oxide, it can form the outstanding coat which also demonstrates enough the various characteristics originating in photocatalyst effects of an optical semiconductor, such as antibacterial properties and deodorization nature. The hydrophilic nature (wettability) of a coat is further raised for the photocatalyst effect of an optical semiconductor, and there is an effect of making a higher level attain fog resistance, the antifouling property by storm sewage washing, etc., or making it maintain for a long period of time in it. There is also an antifouling effect by an antistatic function.

[0064] Since a photocatalyst effect can be demonstrated even if it will not expose it to ultraviolet rays after that, once it excites the optical semiconductor, the coat containing it, While it is usable also in the part that ultraviolet rays do not hit easily, a period until an optical semiconductor demonstrates an effect, Since the giving hydrophilic characteristic effect by 4 organic-functions silicone resin mentioned above complements the function (especially hydrophilic nature of a paint film surface) of an optical semiconductor, the coat obtained from the antifouling property hard coating material constituent containing an optical semiconductor turns into an ideal hydrophilic coat film.

[0065] By changing the rate of resin and the optical semiconductor which are contained in the antifouling property hard coating material constituent containing an optical semiconductor, the above-mentioned various function nature by a photocatalyst effect, paint film property, etc. are controllable according to a use. In the antifouling property hard coating material constituent according to claim 5, since the sol-like filler which comes to carry out uniform dispersion of the filler to the mixed solvent of water, an organic solvent, or water and a hydrophilic organic solvent

is used as the above-mentioned filler, uniform dispersion of the filler can be easily carried out into a constituent. Therefore, the various function by this filler can be demonstrated enough. [whether this sol-like filler is mixed by that reaction mixture at the time of hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane, and] Or since it is introduced into the constituent by being mixed with generated 4 organic-functions silicone resin after hydrolysis (portion) of 4 organic-functions hydrolytic organosilane, the film formability of this constituent can be raised or a manufacturing process can be simplified.

[0066]In the antifouling property hard coating material constituent according to claim 6. Since the average dispersed particle diameter of the filler in the state where it distributed in this constituent is not less than 10 nm, even if placed under a severe friction condition, sufficient abrasion resistance can be demonstrated and the coat which lack of the filler from the crack of a paint film surface and the paint film surface by wear does not generate easily can be formed. Since the maximum of the above-mentioned average dispersed particle diameter is 200 nm, it can secure the smooth nature of the surfaces, such as a glass base material, and glossiness, and the transparency of a coat.

[0067]In the antifouling property hard coating material constituent according to claim 7. Since the wt. ratio (a filler / 4 organic-functions silicone resin; solid content standard) of the filler to the condensation-compound equivalent unit of 4 organic-functions silicone resin contained in it is 0.1 or more, the addition effect of a filler can fully be acquired. Since the above-mentioned ratio is four or less, generating of the crack by superfluous addition of a filler can be suppressed, and the fall of coat performance can be prevented.

[0068]A paint article given in either to claims 8-11, In order to equip the surface of a substrate with the coating layer which becomes either to claims 1-7 from the cured coating film of the antifouling property hard coating material constituent of a statement, it has the various outstanding characteristics and advantage of the above-mentioned antifouling property hard coating material constituent and the above originating in the coat formed. In order to use a glass base material and a glass mirror substrate for the paint article according to claim 9 or 10 as a substrate, respectively, Not only in the fog resistance which was excellent in the coat formed from the above-mentioned antifouling property hard coating material constituent, and antifouling property, Outstanding abrasion resistance under high surface hardness and a severe friction condition, the surface difficulty of getting damaged, the lack tightness of the filler from the surface by wear, etc. about the coat can be employed efficiently effectively.

[0069]Since the thickness of the coating layer which consists of a cured coating film of the above-mentioned antifouling property hard coating material constituent is 0.1-0.5 micrometer, neither a crack nor exfoliation produces the paint article according to claim 11 easily in this coating layer.

[Translation done.]